PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-353208

(43)Date of publication of application: 25.12.2001

(51)Int.CI.

A61L 9/01. C08L101/14

(21)Application number : 2000-178276

(71)Applicant: DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing:

14.06.2000

(72)Inventor: TANAKA KAZUYOSHI

HASHIMOTO YUTAKA

(54) DEODORANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a deodorant capable of more easily and quickly preventing a mal-odor generated from sludge and excretions than conventional ones by covering a mal-odor generating source only by bubbling and capable of maintaining the effect, over a long time.

SOLUTION: This deodorant is characterized by including a high molecular compound such as a cationic polyamine compound, an amphotericc surface active agent and water, also a polybasic acid compound or a fluorine surface active agent when necessary.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-353208 (P2001-353208A)

(43)公開日 平成13年12月25日(2001.12.25)

				(40) Дря ц	一块15个12万4	од (2001. 12. 25)	
(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	FΙ			テーマコード(参考)	
A 6 1 L	9/01		A61L	9/01	Н	4 C 0 8 0	
					K	4D059	
	9/14			9/14		4J002	
C 0 2 F	11/00		C02F	11/00	F		
C 0 8 K	5/09		C08K	5/09			
		審査請求	未請求 請求	R項の数9 C) L (全32頁)	最終頁に続く	
(21)出願番号	一	特願2000-178276(P2000-178276)	(71)出顧	人 000002886			
				大日本イン	ンキ化学工業株式	会社	
(22)出顧日		平成12年6月14日(2000.6.14)	東京都板橋区坂下3丁目35番58号				
			(72)発明:	者 田中一義			
				大阪府和泉	泉市はつが野 2 -	-10-4-401	
			(72)発明	者 橋本豊			
				大阪府堺市	b桃山台4-21-	4-208	
			(74)代理	人 100088764			
				弁理士 高	5橋 勝利		
					•		
						最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 防臭剤

(57) 【要約】

【課題】 汚泥や糞尿などから発生する不快臭を、単に 発泡させ臭気発生源を被覆することにより従来よりも簡 便かつ迅速に防臭することが可能で、かつ長時間にわた ってその効果が持続する防臭剤を提供すること。

【解決手段】 カチオン性ポリアミン系化合物等の高分子化合物、両性界面活性剤及び水を含有し、さらに必要に応じて多塩基酸化合物あるいはフッ素系界面活性剤をも含有することを特徴とする防臭剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水溶性高分子化合物(A)と両性界面活性 剤(B)と水を含有することを特徴とする防臭剤

【請求項2】多塩基酸化合物 (C) を含有する請求項1 記載の防臭剤。

【請求項3】フッ素系界面活性剤(D)を含有する請求項1又は2記載の防臭剤。

【請求項4】水溶性高分子化合物(A)がカチオン性ポリアミン系高分子化合物であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項記載の防臭剤。

【請求項5】多塩基酸化合物(C)が、炭素数4~18 の二塩基酸化合物であることを特徴とする請求項1~4 のいずれか1項記載の防臭剤。

【請求項6】フッ素系界面活性剤(D)がアニオン性親 水基を含有することを特徴とする請求項1~5のいずれ か1項記載の防臭剤。

【請求項7】水溶性高分子化合物(A)がポリエチレンイミン又はその誘導体である請求項1~6のいずれか1項記載の防臭剤。

【請求項8】フッ素系界面活性剤(D)が疎水基として 炭素数3~20のフッ素化脂肪族基を有することを特徴 とする請求項1~7のいずれか1項記載の防臭剤。

【請求項9】両性界面活性剤(B)がアルキルアミドプロピルベタイン及び/又はアルキルジメチルアミノ酢酸ベタインであることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項記載の防臭剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、新規にして有用なる防臭剤に関する。詳しくは水溶性高分子化合物と両性界面活性剤と水とから構成される特定の防臭剤に関するものであって、汚泥や、糞尿などの処理時に発散する不快臭を、専ら、処理時のみで、簡便かつ迅速に防臭処理することのできる防臭剤に関する。

[0002]

【従来の技術】一般に悪臭や異臭としては工場の排煙や廃液、および煙草や糞尿、ならびに、台所の廚芥等が発生源となっており、その悪臭や異臭の種類も多種多様である。これらの臭気の原因となる物質としては魚や肉の腐敗臭であるトリメチルアミンなどのアミン類、卵や牛乳の腐敗臭である硫化水素、野菜やゴミの腐敗臭であるメチルメルカプタンなどのメルカプタン類、トイレ臭のアンモニア、煙草臭、汗や体臭の臭いである酪酸などの有機酸類等が挙げられる。

【0003】その中でも特に問題視されているのが、子供や老人がいる家庭、或いは病院や養護施設等において使用されている簡易型の便器である。かかる簡易型の便器は、水洗便所のように便等の汚物を処理する設備を有していないため、使用毎に人的に汚物を捨てる必要がある。

【0004】しかしながら、例えば病院等においては、看護人の数が少ない等の理由から、使用のたびごとに汚物を廃棄することができない場合が多く、便器内に汚物が数時間、場合によっては1日程度放置されることがある。このような状態になると便器を放置した部屋内に悪臭が漂い、不快な状態となる。

【0005】悪臭・異臭は、その発生源から一度空気中に拡散してしまうと、発生源の悪臭物質の感覚的閾値濃度が非常に低いため、拡散した悪臭物質を除去し、防臭するには多大なエネルギーと防臭剤量が必要となってくる。従って、効率的な防臭効果を出すためには、発生源からの異臭をいかにして抑制しつつ、防臭成分による防臭作用を発現するかが、防臭効果のポイントとなる。

【0006】これまでこのような悪臭や異臭を消すための方法として物理的方法および化学的方法が採用されている。物理的方法としては、水洗法、冷却法、吸着法がある。しかしながら、水洗法や冷却法には多量の水や大がかりな装置が必要となるため一般的な方法とは言い難い。活性炭等の吸着力を利用して悪臭や異臭成分を吸着消臭する吸着法は、悪臭・異臭成分吸着後、活性炭等から悪臭や異臭成分が逆放出されるという難点を有している。

【0007】化学的手法としては、燃焼法、薬剤処理法、マスキング法がある。しかしながら、燃焼法は大がかりな装置を要しランニングコストも高くなるためしりではない。薬剤処理法は、酸アルカリ洗浄等により消臭するものであるが、対象となる悪臭成分が限定されるうえに使用薬剤の取扱いに注意を要し、また大がかりな装置を必要とする。マスキング法は、主として一般家庭で実施されている方法で、消臭剤自身の有する香気に立て悪臭や異臭をマスクすることにより消臭するものである。しかし、この場合には、消臭剤自身の有する香気に対して人の好みがあり、その香気に嫌悪感を抱くものがあるため一般的な方法とは言い難い。

【0008】ところで、炭酸塩や界面活性剤などを含有する発泡性防臭剤も既に知られており、例えば特開平1-288267号、特開平2-147061号、特開平4-30855号、特開平5-50056号、特開平6-105893号、特開平7-8546号、特開平7-278598号、特開平10-54068号等に記載されている。

【〇〇〇9】しかしながら、これらの発泡性防臭剤は、基本的には、防臭剤組成物の噴射液を悪臭源の表面に噴射、発泡させて泡状の防護膜で覆い、臭気を外気から遮断し、且つ臭気を消臭剤などで中和するものであるが、処理時の発泡・膨張作用が弱く、悪臭物質の細部にまで防臭剤が浸透、接触されず、根本的に悪臭源を絶つ方法とは言えず、また泡を長期間にわたって持続させることは困難であり、防臭効果の持続性に乏しいという問題があった。

[0010]

【発明が解決しようする課題】本防臭剤は、汚泥や、糞尿などの処理時に発散する不快臭を、従来よりも簡便かつ迅速に防臭する効果を提供すると共に、長時間にわたってその効果を持続することのできる防臭剤を提供することを目的とする。

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題点に留意して鋭意研究を重ねてきた結果、水溶性高分子化合物と両性界面活性剤と水を含有させた水溶液をスプレー等にて発泡させ、臭気発生源を被覆することにより従来に比して、より一層優れた防臭効果を示すことを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち[I] 本発明は、水溶性高分子化合物(A)と両性界面活性剤(B)と水を含有することを特徴とする防臭剤を提供するものであり、

【0013】 [II] 本発明は、多塩基酸化合物 (C) を含有する上記 [I] 記載の防臭剤を提供するものであり、

【 0 0 1 4 】また [| | | | 本発明は、フッ素系界面活性 剤 (D) を含有する上記 [| | 又は [| |] 記載の防臭剤 を提供するものであり、

【0015】 [IV] 本発明は、水溶性高分子化合物 (A) がカチオン性ポリアミン系高分子化合物であることを特徴とする上記 [I] ~ [III] のいずれか記載の防臭剤を提供するものであり、

【0016】 [V] 本発明は、多塩基酸化合物 (C) が、炭素数4~18の二塩基酸化合物であることを特徴とする上記 [I] ~ [IV] のいずれか記載の防臭剤を提供するものであり、

【0017】また [VI] 本発明は、フッ素系界面活性剤(D) がアニオン性親水基を含有することを特徴とする上記 [I] ~ [V] のいずれか記載の防臭剤を提供するものであり、

【0018】 [VII] 本発明は、水溶性高分子化合物 (A) がポリエチレンイミン又はその誘導体である上記 [I] ~ [VI] のいずれか記載の防臭剤を提供するものであり、

【 O O 1 9 】 [VIII] 本発明は、フッ素系界面活性剤 (D) が疎水基として炭素数3~20のフッ素化脂肪族基を有することを特徴とする上記 [!] ~ [VII] のいずれか記載の防臭剤を提供するものであり、

【0020】 [IX] 両性界面活性剤(B) がアルキルアミドプロピルベタイン及び/又はアルキルジメチルアミノ酢酸ベタインであることを特徴とする上記 [I] ~ [V III] のいずれか記載の防臭剤を提供するものである。

[0021]

【発明の実施の形態】本発明において使用される水溶性 高分子化合物(A)は、後述する両性界面活性剤(B) とのイオン的相互作用により発泡した泡の長期安定化、 換目すれば臭気発生源との接触の際の消泡を抑制せしめ る点で必須の成分である。

【0022】かかる水溶性高分子化合物(A)として特に代表的な化合物を例示すると、メチルセルロースやヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、でんぷんや変性でんぷん類、膠や卵蛋白などの蛋白類、アラビアガムなどのガム類、あるいはポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリアミン、アクリル、ウレタン、ポリエステルの如き、各種の水溶性合成高分子類などであり、これらは単独でも2種以上の併用でもよいことは勿論である。

【 O O 2 3 】中でも泡の安定化、後述する両性界面活性 剤 (B)、多塩基酸化合物 (C)、フッ素系界面活性剤 (D)等との相互作用の点では、ポリエチレンイミンに 代表されるカチオン性ポリアミン系高分子化合物を用い ることが好ましい。

【 0 0 2 4 】カチオン性ポリアミン系高分子化合物とは、アミノ基、アンモニウム基、ピリジニウム基、又は四級アンモニウム基の如きカチオン性基を含む高分子化合物をいい、通常水への溶解度が 0. 1 重量%以上である水溶性高分子化合物である。上記のカチオン性基は、一級、二級、三級の種類があり、これらのカチオン性基はポリアミン系高分子化合物の主鎖にあっても側鎖にあってもよい。

【0025】カチオン性基の、一級、二級、三級の量的割合は、特に限定されないが、一級のカチオン性基が全体のカチオン性基に対し、40重量%以下であるカチオン性ポリアミン系高分子化合物が好ましく、一級のカチオン性基が全体のカチオン性基に対し、40重量%以下であり且つ二級のカチオン性基が全体のカチオン性基に対し、35重量%以上であるカチオン性ポリアミン系高分子化合物が特に好ましい。

【0026】該水溶性高分子化合物の重合度は、水への溶解性に規制されるが、オリゴマー領域から重合度が数万以上、即ち分子量が、数平均分子量で1,000~1,000,000程度、更に4,000~300,000のものが好ましく、防臭効果をを発現する上では重合度が5,000~50,000のものが特に好ましい。

【 O O 2 7 】カチオン性ポリアミン系高分子化合物の具体例としては、次の如きものが挙げられるが、これ等の具体例によって本発明が何等限定されるものではない。

【0028】A~| ポリエチレンイミン

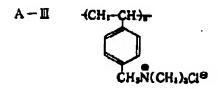
A-II N-置換体ポリエチレンイミン

N-置換体として例えばー C_nH_{2n+1} 、 $-CONHC_nH_{2n+1}$ 、 $-COC_nH_{2n+1}$

、または 一 (CH₂CH₂O)_n-H (但し、nは1~6 の整数を表す。) である。

[0029]

【化1】



222

【0030】A-X メラミン・ホルムアルデヒド縮合 体

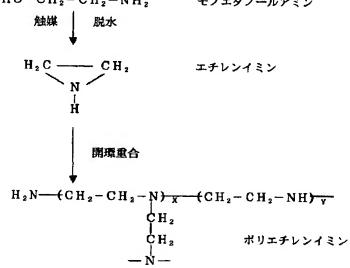
A-IX グアニジン・ホルムアルデヒド縮合体 カチオン性ポリアミン系高分子化合物の製造方法として は、特に限定されないが、例えばポリエチレンイミンの 製造方法としては触媒の存在下でモノエタノールアミン を気層で直接脱水開環してエチレンイミンを合成する方 法がある。この方法で製造されたエチレンイミンを酸触 媒の存在下で開環重合させることによってポリエチレン イミンが合成される。

【0031】この方法で製造されたポリエチレンイミンは反応速度論上、完全な線状高分子として得られることはなく、次式で示すように一級、二級、三級アミンを含む分岐構造の高分子化合物が得られる。

【0032】また、触媒には有機金属触媒、有機触媒、 無機系触媒等のいずれも使用することができるが、使用 する触媒によって分岐構造が異なり、自ずと分子中の一 級、二級、三級アミンの比率も異なる化合物が得られ る。

[0033] 【化2】

 $HO-CH_2-CH_2-NH_2$ モノエタノールアミン



【0034】また本発明に係る防臭剤は、上記水溶性高 分子化合物(A)との相互作用による泡安定化の点で両 性界面活性剤(B)を添加することが特徴である。本発 明において使用される両性界面活性剤(B)は、公知公 用の化合物をいずれも使用することができ、その使用に おいては単独であっても2種以上の併用であってもよい ことは勿論である。

【0035】両性界面活性剤(B)の具体例としては、 アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジメチ ルアミンオキサイド、アルキルカルボキシメチルヒドロ キシエチルイミダゾリウムベタイン、アルキルアミドプ ロピルベタイン、アルキルヒドロキシスルホベタイン等 の両性炭化水素系界面活性剤、両性フッ素系界面活性 剤、シリコーン系界面活性剤等が挙げられるが、これ等 の具体例によって本発明が何等限定されるものではない 【0036】その中でも特に、必須成分である水溶性高 分子化合物(A)や後述の多塩基酸化合物(C)、フッ 素系界面活性剤(D)との相互作用による泡安定化を考 慮すると、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキル ジメチルアミノ酢酸ベタインが特に好ましい。

【〇〇37】本発明に係る防臭剤は、さらに多塩基酸化 合物(C)を添加することが好ましい。本発明の多塩基 酸化合物(C)は非界面活性の化合物であり、例えば芳 香族基、脂肪族基、複素環等を有する炭素数3~24の 二塩基酸、三塩基酸、四塩基酸、五塩基酸、六塩基酸等 およびそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙 げられ、酸基としてはカルボン酸基、スルホン酸基、リ ン酸基等を包含する。

【0038】さらにこれらの多塩基酸化合物(C)は単 独であっても二種以上で構成されるものであってもよ

い。多塩基酸化合物(C)を添加することにより、水溶 性カチオン性高分子化合物と静電的相互作用による疑似 架橋構造を形成し、水溶性液体上での泡の安定性を長期 化させる効果がを有する

【0039】多塩基酸化合物(C)は、分子中に酸基を 有する化合物であれば、酸基の種類及び数、炭素鎖の長 さ、分子量等には制限なく、どのようなものでも構わな

【OO40】これらのなかでも、多塩基酸化合物(C) としては、他の化合物との相溶性の点で炭素数4~18 の二塩基酸化合物を用いることが望ましい。

【OO41】本発明の係る多塩基酸化合物(C)の具体 的化合物としては、下記式(C-1~32)のものが例 示されるが、これ等の具体例によって本発明が何等限定 されるものではない。

[0042] [化3]

- C-1 HOOC{CH_r}_COOH (nkt 2~12 の施験)
- С 2 HOOC{CH} соон ОН
- C 3 CH₂CH₂COOH
- С 4
- С 5 НООС-С=С-СООН
- C 6
- C-7 HO.S-CH.CH.-N-CH.SO.H
- С 8
- С 9 НООС СООН
- HaC CHa CHA COOH
- C 1 1 HOOC O-COOH
- [0043]

(化4) C-12 HOOC N COOH

С — 1 3 **соо**н

С-14 ноос-си-о-си-соон

C-15 HOOC-CH=O-CHsCHs-O-CH=COOH

С - 1 6 НООС-СООН

C - 1 7 HOOC-COOH

C-18 HOOC-(CH₁)₁ COOH

C-19 HOsCHi-CH-CHi-CH-CH-SOsH OH OH (mt 2~6の整数)

С - 2 0 ноос-СН₈ соон

С - 2 1 ноос- соон

【0044】 【化5】

【0045】上記式(C-1~32)に示される化合物及びこれらのアルカリ金属塩(Na塩、K塩、Li塩等)もしくはアンモニウム塩が挙げられる。

【0046】また本発明に係る防臭剤は、臭気発生源への発泡液の浸透、接触面積の向上の点で他の界面活性剤よりも表面張力低下能に優れるフッ素系界面活性剤

- (D) を添加することが好ましい。フッ素系界面活性剤
- (D) としては公知公用のいずれの化合物、即ちパーフルオロアルキル基を含有したエチレンオキサイド付加物

等に代表されるノニオンタイプのフッ素系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸を末端基に有するアニオンタイプのフッ素系界面活性剤、テトラメチルアンモニウム塩に代表されるカチオンタイプのフッ素系界面活性剤、あるいはウレタン骨格、アクリル骨格、ポリエステル骨格等を有し、その主鎖あるいは側鎖の一部又は全部がフルオロアルキル基で置換された高分子型フッ素系界面活性剤を使用することができる。

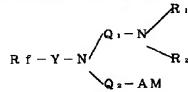
【0047】その中でも、本発明において使用されるフ

ッ素系界面活性剤(D)としては、前述の水溶性高分子 化合物(A)と静電的相互作用をなし得ることにより、 発泡液の表面張力低下能ばかりでなく更に泡安定性をも 発現させうる目的で、該界面活性剤のアニオン性親水基 を少なくとも一つ有する化合物が特に好ましい。

【0048】アニオン性親水基としては、一COOH、 ーSO3H、一OSO3H、一OP(OH)2等の基が好 ましく、一SO3Hが特に好ましい。また、カチオン性 基の対イオンとしては、有機又は無機のアニオン性基を 持つものでもよい。

【0049】該界面活性剤の親水基として同種の、または異種のアニオン性基を一つ以上含有するものでもよく、またアニオン性親水基に加えてカチオン性親水基および非イオン性基の一方または両方を含有する両性イオン型界面活性剤でもよい。これらのうち、相溶性の点で両性イオン型界面活性剤が好ましい。

【0050】該界面活性剤の疎水基としては、炭素数3



【0054】 [但し、Rfは、炭素数 $3\sim20$ フッ素化脂肪族基であり、Yは $-SO_2$ -または-CO-であり、 Q_1 、 Q_2 は、有機の二価の連結基で、脂肪族炭化水素基、ヒドロキシ基により置換された脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、置換芳香族炭化水素基、又はこれ等を組み合わせたものであり、好ましくは $-(CH_2)$ - $_i$ ($_i$ は $1\sim6$ の整数)、

[0055] [化7] - C H 2 C H C H 2 -| O R 2

【0056】(R2は水素原子又は炭素素1~3のアル

~20、好ましくは6~16のフッ素化脂肪族基を有する化合物が最も優れた表面張力低下能を有し、悪臭物質への浸透力に長ける点で特に好ましい。該界面活性剤は、アニオン性親水基を含有する界面活性剤に、これらの疎水基を持つ化合物を混合したものでもよい。

【 O O S 1 】本発明において使用されるフッ素系界面活性剤 (D) は、公知公用の化合物をいずれも使用することができ、その使用においては単独であっても2種以上の併用であってもよいことは勿論である 本発明で特に有用なフッ素系界面活性剤 (D) の具体例は、下記式 (D-1) から (D-10) までに掲げたものが挙げられる。

【0052】(Dー1)含フッ素アミノ酸型両性界面活 性剤

下記一般式(D-1)

[0053]

【化6】

キル基)であり、R1、R2は、水素原子又は炭素数 $1\sim1$ 2の脂肪族炭化水素基もしくは親水性基により置換された脂肪族炭化水素基、またはR1とR2が互いに連結して隣接する窒素原子と共に環を形成するものであり、A は、陰イオン性の親水基であり、例えば一 COO^- 、一 $SO3^-$ 、 $-OSO3^-$ 、 $-OP(OH)O^-$ であり、M は、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、または有機の陽イオン性基である。]によって表される含フッ素アミノ酸型両性界面活性剤。

【0057】これらの具体的化合物としては、以下のものが例示されるが、これ等の具体例によって本発明が何等限定されるものではない。

[0058] [化8]

- D=1-a $C_iF_{ij}SO_iN(CH_i)_iN(CH_i)_i$ CH_iCOON_a
- D = 1 b $C_4F_8SO_2N(CH_2)_2N(C_2H_3)_2$ $CH_2CH_2SO_2Na$
- D-1-c CFisSO,N(CH,),N(C,H,), CH,CH,CH,SO,Na
- D-1-d C_iF_{i} SO_iN(CH₂)₂N(CH₂)₁ $CH_1CH(OH)CH_2O_2N_2$
- D = 1 e $C_iF_{i3}SO_iN(CH_a)_iN(CH_a)_a$ $CH_aCH_aCOON_a$
- D-1-1 CF12SOINCHICH10CH1CH1CH1N(CH2): CH1CH1SOINE
- D-1-g CiFisOtN(CHs)sN(CHs); CHsCHtCHtSOtNs
- D -1-h C.F.:SO:NCH:CH(OH)CH:N(CH:): CH:CH(OH)CH:SO:Na
- D-1-1 C₁F₁₈CON(CH₁)₁N(CH₄)₁ (CH₁)₁SO₂N₈
- D 1 j C₂F₁₁CON(CH₁)₂NH₂ CH₂COON₂
- D = 1 k $C_iF_{17}SO_iN(CH_i)_iN(CH_i)_i$ $CH_iCH_iOSO_iNa$
- D = 1 = 1 $C_aF_{a7}SO_1N(CH_a)_3N(C_2H_4OH)_a$ (CH_a)₄SO₂Na

[0059]

D-1-n C₇F₁₅CON(CH₂)₃NH₃; CH₂CH(OH)CH₂SO₃Na

D - 1 - 0 $C_6F_{13}SO_2N(CH_2)_3N(CH_3)_2$ $CH_2CH_1OSO_3N_3$

D-1-P $C_0F_{10}SO_2NCH_2CH(OH)CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$ $(CH_2)_2SO_4Na$

D - 1 - q $C_8F_{17}SO_2N(CH_2)_3N(CH_3)_2$ $CH_2CH_2OPOON_8$

D = 1 - r $C_3F_7OCF(CF_3)CF_3OCF(CF_3)CF_3CON(CH_3)_3N(CH_3)_3$ CH_1COON_8

D-1-s $CF_3CF_4CF_4[OCF(CF_3)CF_4]_4OCF(CF_3)CF_4CON(CH_4)_4N(CH_3)_4$ $(CH_4)_3SO_4N_8$

$$D - 1 - t$$
 $C_{6}F_{17}O - SO_{1}N < (CH_{2})_{1}N(CH_{3})_{2}$
 $(CH_{2})_{1}SO_{3}N_{8}$

$$D-1-u$$

$$C_{i}F_{i7}CH_{i}CH_{i}SO_{i}N$$

$$CH_{i}-SO_{3}Na$$

$$C_{6}F_{13}$$
-CON($(CH_{1})_{3}N(CH_{3})_{5}$
($(CH_{1})_{3}SO_{3}Na$

【〇〇6〇】(D-2)含フッ素アミノスルホネート型 下記一般式(D-2)

界面活性剤

$$Rf-Z-Q_1-N(R)-Q_2-SO_2M$$
 ---- (D-2)

[0063]

 [式中、Rfは、炭素数3~20フッ素化脂肪族基を含む基、Zは、二価の連結基で、-SO2N(R1)-、

 CON(R1)-、-(CH2CH2) iSO2N(R1)

 $-0 \longrightarrow -CON (R$

【0061】 【化10】

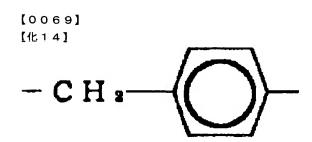
【0062】または

【0064】(但し、R₁は、水素原子又は炭素素 1~12のアルキル基を、iは1~10の整数を表す)、Q₁は、-(CH₂)j-(jは1~6の整数を表す)または【0065】 【化12】



【 0066 】 (但し、 R_2 は水素原子又は炭素素 $2\sim3$ のアルキル基を表す)。 Rは、水素原子、炭素数 $1\sim3$ のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、 $-Q_2S$ O_3M 、または $-(CH_2)_kCOOM$ (但し、kは $1\sim4$ の整数を表す)、 Q_2 は、 $-(CH_2)_k$ (+ (+ (+) は + (+) を数を表す)、

【0068】(R3は水素原子又は炭素素 2~3のアルキル基) または、



【0070】Mは、陽イオン性の原子もしくは原子団で、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属もしくは-N(H)m(R4)n(但し、R4は炭素数1~3のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を、-m, nは0~4の整数で-m+n=4をみたすものを表す)、をそれぞれ意味する。]にて表される含フッ素アミノスルホネート型界面活性剤。

【0071】これらの具体的化合物としては、下記式 (D-2-a~p) のものが例示されるが、これ等の具体例によって本発明が何等限定されるものではない。

[0072]

【化15】

D-2-a C.	F. SONH(CH.);N(CH;)(CF	I.) SO Na
----------	-------------	-------------	-----------

$$D-2-b$$
 $C_aF_{1,7}SO_1NH(CH_1)_3N(CH_1CH_1OH)(CH_2)_3SO_3N_8$

$$D-2-c$$
 $C_aF_{1*}SO_*N(CH_*)(CH_*)_*N(C_aH_*)CH_*CH(OH)CH_*SO_*K$

$$D-2-d$$
 C_rF_1 , $CONH(CH_2)$, $N(CH_3)$, CH_3), SO_3Na

D - 2 - e
$$C_1F_{15}CONHCH_2CH(OH)CH_1N(CH_3)CH_2$$
 SO₁N₂

$$D = 2 - f$$
 $C_*F_1, CH_2CH_1SO_2NH(CH_1), N(CH_1)(CH_2), SO_1Na$

$$D - 2 - g$$
 $C_0F_{17}O$ —CONH(CH₀)₀N(CH₀)(CH₀)₁SO₀K

$$D - 2 - h$$
 $C_{2}F_{17}O - SO_{2}NH(CH_{2})_{2}N(C_{2}H_{3})(CH_{2})_{2}SO_{2} \cdot 1/2Ca$

$$D = 2 - 1$$
 $C_9F_{17}O$ —CH₁N(CH₁)(CH₂)₃SO₂·NH₄

$$D-2-j$$
 $C_{\bullet}F_{\bullet,\bullet}(OCH_{\bullet}CH_{\bullet})_{\bullet}N(CH_{\bullet})(CH_{\bullet})_{\bullet}SO_{\bullet}\cdot N(C_{\bullet}H_{\bullet})_{\bullet}$

$$D-2-k$$
 C, F₁, CH₂CH₂SCH₂COO(CH₂)₂N(CH₂)₂SO₃Na

$$D = 2 = 1$$
 $C_*F_*OCF(CF_*)CF_*OCF(CF_*)CF_*CONH(CH_*)_*N(CH_*)_*SO_*N_2$

$$D = 2 - m$$
 $CF_1CF_2CF_1(OCF(CF_1)CF_2)_1OCF(CF_2)CF_1CONH(CH_2)_2N(CH_1)(CH_2)_2SO_3K$

$$D - 2 - n$$
 $C_8F_{17}SO_2NH(CH_2)_3N$ (CH₂)₃SO₃Na (CH₂)₃SO₃Na

$$D = 2 - D$$
 $C_7F_{18}CONH(CH_2)_3N$ (CH₁)₃SO₃Na

【〇〇73】(D-3)含フッ素アミノカルボキシレー

【0074】 【化16】

ト型界面活性剤

下記一般式 (D-3)

$$R f - Z - N$$
 $Q_1 - COOM_1$
 $Q_2 - COOM_2$

【0075】 [但し、式中のRfは酸素原子を含んでいてもよい炭素数3~20なるポリフルオロアルキル基、ポリフルオロアルケニル基、ポリフルオロシクロヘキシ

ル基、ポリフルオロシクロヘキシル・アルキル基、ポリフルオロシクロヘキシル・アルケニル基を、 Zは 【0076】

【化17】

【0077】 [但し、R1は炭素数が $1\sim12$ なるアルキル基、アルケニル基もしくは芳香環を含む一価の基、または- (CH_2CH_2) $_j-R_2$ 、 $_i$ は $1\sim3$ なる整数であるものとする。(但し、R2は水素原子または炭素数が $1\sim6$ なるアルキル基を表すものとし、 $_j$ は $1\sim6$ な

る整数であるものとする。)] なる二価の連結基を表す ものとする。

【0078】Qは、

[0079]

【化18】

$$- (CH_2)_p - O - (CH_2)_2 - O - (CH_2)_q -$$

【0080】 [但し、1は1~6なる整数であり、m及びnはそれぞれ2~6なる整数であり、p及びqはそれぞれ2又は3であるものとする。] なる二価の連結基を、

【0081】 Q_1 および Q_2 はそれぞれ、 $-(CH_2)_r$ -又は $-(CH_2)_s$ -

【0082】 [但し、r及びsは $1\sim3$ なる整数であるものとする。] なる二価の連結基を、 M_1 および M_2 はそれぞれ水素原子又は無機もしくは有機のカチオンを表す

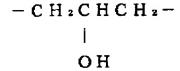
ものとする。]

【0083】で示される含フッ素アミノカルボキシレート型界面活性剤。

【0084】これらの具体的化合物としては、下記式 (D-3-a~k)のものが例示されるが、これ等の具体例によって本発明が何等限定されるものではない。

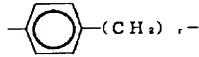
[0085]

【化19】



【 0 0 9 0 】 - (CH2) m - O - (CH2) n - (但し、m、nは2~6の整数である。)、もしくは - (CH2) p - O - (CH2) 2 - O - (CH2) q - (但し、p及びqは2あるいは3である。)であり、【 0 0 9 1】 Q1、Q2およびQ3は炭素数1~8の二価の脂肪族炭化水素基、ヒドロキシル基により置換された炭素数1~8の二価の脂肪族炭化水素基、または【 0 0 9 2】

【化22】



【0093】 (rは1又は2を示す)であり、 A_1 は陰イオン性原子団で、 $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ であり、 A_2

及びA3も陰イオン性原子団で、-SO3⁻、-OSO3⁻、-OSO3⁻、-COO⁻または 【OO94】 【化23】 **O**

【 O O 9 5 】であり、M₁、M₂およびM₃は水素原子又は無機もしくは有機のカチオンであり、X⁻は無機もしくは有機のアニオンであり、O H⁻、C I ⁻、B r ⁻、I⁻、C I O₄⁻、1/2 S O₄²⁻、C H₂ S O₄⁻、N O₃⁻、C H₃ C O O ⁻ 又はリン酸基等が好ましい。]で示される含フッ素トリアニオン型両性界面活性剤。

 $-OP(OH)O^{T}$

【0096】これらの具体的化合物としては、下記式 (D-4-a~p) のものが例示されるが、これ等の具体例によって本発明が何等限定されるものではない。

【0097】 【化24】

$$Cl^{\Theta}$$

$$D - 4 - a \qquad C_{s}F_{1s}SO_{s}N + CH_{s} + O(CH_{s} + N)$$

$$CH_{s}COON_{a}$$

$$D-4-g C_0F_{17}O-C_0$$

【化25】

[0098]

D = 4 - k (CF₁)₂CF(CF₁)₅CH₂CH₂CH₂CH₃CH₃CH₃CH₃CH₄CH₃SO₃N₈)₁
OH

$$\begin{array}{ccc} & & \text{Br}^{\Theta} \\ & \text{CH}_{1}\text{CHCH}_{2}\text{SO}_{3}\text{Na} \\ & \text{D} - 4 - 1 & (\text{CF}_{1})_{1}\text{CF}(\text{CF}_{1})_{1}\text{CH}_{2}\text{N} + (\text{CH}_{1})_{1}\text{N} & \text{OH} \\ & & \text{H} & ((\text{CH}_{1})_{3}\text{COOK})_{1} \end{array}$$

D - 4 - m C₁F₇OCF(CF₁)CF₁OCF(CF₁)CF₁CON-(CH₂)+ N-(CH₂CH₂OSO₃Li)₁

$$D = 4 - n \quad CF_3 + CF_2 + CF_3 + CF$$

$$Cl^{\Theta}$$

$$D - 4 - p \quad C_{7}F_{16}-CF=CH-CH_{1}-N(CH_{1}CHCH_{1}SO_{3}N_{2})_{3}$$

$$OH$$

【0099】(D-5)含フッ素トリカルボン酸型両性【0100】界面活性剤【化26】

下記一般式

【0101】 [式中、Rf は炭素数3~20のフッ素化脂肪族基であり、Zは-SO2-、-CO-、-(CH2)|-SO2-、-(CH2)|-CO-(但し、)は1~6の整数である。)、

【化27】

【0103】または

[0104]

【化28】

【0105】であり、 R_1 は水素原子、 $-CH_2CH_2OH$ 、 $-(CH_2)_a-O-(CH_2)_b-CH_3$ (但し、aは2 \sim 10の整数であり、bは1 \sim 9の整数である)、または炭素数1 \sim 12のアルキル基であり、 Q_1 は $-(CH_2)_n-(但し、nは2<math>\sim$ 6の整数である。)、 $-(CH_2)_d-O-(CH_2)_e-(但し、dおよびeは2<math>\sim$ 6の整数である。)、または

[0106]

【化29】

Cle

【0107】であり、Xは無機又は有機のアニオンであり、 m_1 , m_2 , m_3 は $1\sim3$ の整数であって、その内の2つもしは全てが同一でも良く、 M_1 、 M_2 およびM

3は、水素原子または無機もしくは有機のカチオンであって、そのうち2つもしくは全てが同一でも良い。]で示される含フッ素トリカルボン酸型両性界面活性剤。【0108】これらの具体的化合物としては、下記式(D-5-a~m)のものが例示されるが、これ等の具体例によって本発明が何等限定されるものではない。【0109】 【化30】

D-5-a C₂F₁₇SO₂NCH₂CHCH₁N-(CH₂COON_B)₃ CH₃ OH

C19 D - 5 - b C₈F₁₇SO₂NCH₂CH₂N+(CH₂COON_R)₃

D - 5 - c C₇F₁₇CONCH₂CHCH₁N (CH₂CH₂COOLi)₂

D - 5 - d C₄F₁₇CH₂CH₂CONCH₂CH₂CH₂COON₂)₃
C₄H₅

OH CIO D - 5 - e C₆F₁₃SO₂NCH₂CHCH₃N(CH₂CH₂COOK)₃ CH₂CH₂OH

D - 5 - f $C_{\epsilon}F_{17}SO_{\epsilon}NCH_{\epsilon}CHCH_{\epsilon}N-(CH_{\epsilon}CH_{\epsilon}COON(CH_{\epsilon}CH_{\epsilon}OH)_{\epsilon})_{3}$ $C_{\epsilon}F_{13}$

D - 5 - g $C_{5}F_{13}SO_{2}NCH_{2}CH_{2}COONa)_{3}$

 Br^{Θ} D - 5 - h $C_{\epsilon}F_{17}SO_{\epsilon}N - (CH_{\epsilon})_{\epsilon}N - (CH_{\epsilon}COON_{\epsilon})_{3}$

D - 5 - i C₆F₁₃SO₂NCH₂CH₂CH₃N H CH₂CH₃COON₈

[0110]

【化31】

D-5-j
$$C_8F_{17}O$$
 $-SO_2N-(CH_2)_3$
 $-SO_2N-(CH_2)_3$
 $-SO_2N-(CH_2)_3$
 $-SO_2N-(CH_2)_3$
 $-SO_2N-(CH_2)_3$
 $-SO_2N-(CH_2)_3$
 $-SO_2N-(CH_2)_3$
 $-SO_2N-(CH_2)_4$
 $-SO_2N-(CH_2)_5$
 $-SO_2N-(CH_2)_6$
 $-SO_2N-(CH$

$$D - 5 - m \qquad C_{8}F_{17}SO_{2}N - (CH_{1})_{3}O - (CH_{2})_{3}N - (CH_{1}CH_{2}COON_{2})_{3}$$

【0111】(D-6)含フッ素スルホベタイン型両性 界面活性剤 [0112] [化32]

下記一般式(D-6)

$$R f - Z - N - Q_1 - N Q_2 S Q_3 M_1 X^-$$
 (D - 6)

【0113】 [式中、Rfは炭素数 $3\sim20$ のフッ素化脂肪族基を含む基であり、Zはスルホアミド基又はカルボアミド基を含む 2 価の連結基であり、 Q_1 、 Q_2 および Q_3 は、炭素数 $1\sim12$ の二価の脂肪族基、ヒドロキシ基により置換された脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはこれらを組み合わせたものであり、Rは、水素原子、炭素数 $1\sim12$ のハイドロカルビル基、又は一(CH_2CH_2O)iH、一(CH_2CH (CH_3)O)iH(U0、i1は $1\sim20$ 0の整数を表す。)であり、A1は、陰イオン性原子団で、 $-SO_2^-$ 、 $-COO^-$ 、 $-OSO_2^-$ または

[0114] [化33]

0

-OP (OH) O であり、

【0115】M1およびM2は、水素原子または無機もしくは有機のカチオンであり、Xは、無機又は有機のアニオンである。〕で表される含フッ素スルホベタイン型両性界面活性剤。

【0116】これらの具体的化合物としては、以下のものが例示されるが、これ等の具体例によって本発明が何等限定されるものではない。

[0117] [化34]

D - 6 - a $C_*F_*, SO_*H(CH_*)_*N(CH_*)(CH_*)_*SO_*Na_*Q\Theta$ D - 6 - b C. F., SO, N(CH.), N(CH. CH. OH) ((CH.), SO, N&I CH. COON& Ж. D-6-c $C_*F_{1*}SO_*N(CH_*)_*N(C_*H_*)(CH_*CH(OH)CH_*SO_*N_*)_*I\Theta$ $D=6-d \qquad C_{s}F_{1:s}CON(CH_{s})_{s}O(CH_{s})_{s}N(CH_{s})_{s}SO_{s}KI(CH_{s})_{s}OSO_{s}KIC\Theta$ D - 6 - e C. F., CH-CH-SO, N(CH-), N(CH-), (CH-), SO, NH. X(CH-), OP(OH)ONH, X(O D-6-f $C_{9}F_{17}O$ $SO_{2}NCH_{2}CH(OH)CH_{2}N(CH_{3})[(CH_{2})_{3}SO_{3}Na]_{2}CH_{3}SO_{4}O$ $D = 6 - g \quad C_0F_{17}O \quad ON(CH_2)_3N(CH_2 \quad)[(CH_2)_1SO_3Na][CH_1COONa]CI^9$ D=6-h (C.F.:), NCF, CF, CON(CH.), N(CH.), SO, Na ICH, COON a XIP D - 6 - 1 C.F., CH, CH, CON(CH,), N(CH,)((CH,), SO, Na X(CH,), OSO, Na XI . D - 6 - j C₆F₁₂SO₂NCH₂CH(OH)CH₂N(C₆H₂)[CH₂] SO1NE)1CIE 【O118】(D-7)含フッ素アミノサルフェート型 [0119] 【化35】 界面活性剤 下記一般式(D-7) $R f - Z - N - Q_1 - N$ $Q_5 O S O_2 M$ [0121] 【O120】 [但し、式中Rfは炭素数3~20のフッ 素化脂肪族基、Zは-SO2-、-CO-、 【化36】

$$-O-(OH_2)$$
 $-SO_2-$

【O122】又は一(CH₂)_a一CO一 (但し、aは 1~10の整数を表す。)

 R_1 は水素原子、炭素数 $1\sim 1$ 2 のアルキル基、- (CH2) b - OR3、又は、- (CH2CH2O) d - R2 (但し、b は $1\sim 1$ 0 の整数、d は $1\sim 2$ 0 の整数、 R_3 は低級アルキル基もしくはアルコキシル基を表す。)

【0123】 Yは、 $-(CH_2)_{e}$ -、 $-(CH_2)_{p}$ -O $-(CH_2)_{2}$ -O $-(CH_2)_{q}$ -、又は、 $-(CH_2)_{g}$ -O $-(CH_2)_{h}$ (但し、eは2~12の整数、p, qは2あるいは3、g、hは1~6の整数を表す。)。R2は水素原子、炭素数が1~18のアルキル基、アルケニル基もしくはヒドロキシル置換アルキル基、 $-(CH_2)_{m}$ -H(但し、mは2~20の整数を表す。)、 Q_{1} OSO $_{3}$ M、 Q_{1} SO $_{2}$ M又は(CH_{2}) $_{1}$ COOM(但し、 $_{1}$ は $_{1}$ ~ $_{2}$ 0の整数を表す。)

Qは- (CH2) j-、

[0124]

【化37】

- CH₂CHCH₂-

OH

【O125】、又は- (CH₂CH₂O) k-CH₂CH₂O-、(但し、jは2~12の整数、kは1~50の整数を表す。)

【0126】Mは水素原子又は無機もしくは有機のカチオンを表す]で表される含フッ素アミノサルフェート型界面活性剤。

【O127】これらの具体的化合物としては、下記式 (D-7-a~k)のものが例示されるが、これ等の具体例によって本発明が何等限定されるものではない。

[0128]

【化38】

D = 7 - c $C_1F_{11}CON(CH_1)(CH_1)N(CH_1)CH_2CH_2OSO_1NH_4$

D-7-d $C_rF_1 \circ CONH(CH_2) \circ N(CH_2CH_1OSO_1N_2)$

$$D-7-h$$
 $C_0F_{17}O$ —CONH(CH₂)₂NH(CH₂CH₂O)₄OSO₃Na

D=7=i C_1F_1 , $CH_2CH_2SO_2NH(CH_2)_3N(CH_3)(CH_3)_4OSO_1N_3$

$$D = 7 - k \quad C_0 F_1 OCF(CF_1) CF_1 OCF(CF_1) CF_2 OONH(CH_2)_2 O(CH_2)_2 O(CH_2)_2 O(CH_2)_3 O(CH_2)_3 OSO_3 Na$$

【0129】(D-8) 含フッ素サルファトベタイン型【0130】界面活性剤【化39】

下記一般式 (D-8)

$$R f - Z - N - Y - N^{+} \stackrel{R_{2}}{\longleftarrow} R_{3}$$
 (D-8)

【 O 1 3 1 】 [但し、式中R f は炭素数3~20のフッ 【 O 1 3 2 】 素化脂肪族基、Zは-SO₂-、-CO-、 【 化4 O 】

$$-0-\langle O - CO - CO - COH_2 \rangle_{a} - SO_2 -$$

【0133】又は $-(CH_2)_a-CO-(但し、aは1~10の整数を表す。)を表し、R1は水素原子、炭素数1~12のアルキル基、<math>-(CH_2)_b-OR_3$ 、又は $-(CH_2CH_2O)_d-R_2$ (但し、bは1~10の整数、dは1~20の整数、 R_2 は低級アルキル基もしくはアルコキシル基を表す。)を表し、Yは、 $-(CH_2)_e-$ 、 $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_q-$ 、又は、 $-(CH_2)_g-O-(CH_2)_h$ (但し、eは2~12の整数、p,qは2あるいは3、g、hは1~6の整数を表す。)

【0134】 R_{2} , R_{3} は炭素数が $1\sim180$ アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシル置換アルキル基、もしくは芳香族置換アルキル基、 $-(CH_{2}CH_{2}O)$ i-H(但し、iは $2\sim20$ の整数を表す。)又は R_{2} と R_{3} が互いに連結して隣接する窒素原子と共に、 Q_{1} は $-(CH_{2})$ i-、

【 0 1 3 6 】、又は一 (C H₂ C H₂ O) _k - C H₂ C H₂ - 、 (但し、 j は 2 ~ 1 2 の整数、 k は 1 ~ 5 0 の整数 を表す。) を表す。] で表される含フッ素サルファトベタイン型界面活性剤。

【O137】これらの具体的化合物としては、下記式 (D-8-a~i) のものが例示されるが、これ等の具体例によって本発明が何等限定されるものではない。

【0138】 【化42】

$$D - 8 - p$$
 $C_1F_{17}SO_2NH(CH_1)_1O(CH_2)_1N^{\oplus}$ CH_1CH_1OH $CH_1CH_2OSO_2$

$$D = 8 - c \qquad C_{5}F_{1}SO_{2}N(CH_{2})_{5}N^{\oplus} \leftarrow (CH_{1}CH_{1}O)_{10}H \\ CH_{3} \qquad (CH_{2}CH_{1}O)_{10}SO_{5}^{\oplus}$$

$$D - 8 - d \quad C_6F_{13}SO_2NH(CH_1)_2N^{\oplus} CH_2-CH_2 CH_2$$

$$CH_2-CH_3$$

$$CH_2-CH_3$$

$$CH_1-CH_3$$

$$CH_1-CH_3$$

$$CH_1-CH_3$$

$$CH_1-CH_3$$

$$CH_1-CH_3$$

$$CH_1-CH_3$$

$$CH_1-CH_3$$

$$CH_3-CH_3$$

$$CH_3-C$$

D - 8 - g
$$C_{2}F_{17}O$$
 SO₂NH(CH₂)₂N[®] CH₃CH₂CH₂OH (CH₂)₁OSO₃e

D = 8 = h
$$C_8F_{17}CH_2CH_2SO_2NH(CH_1)_2N^{\oplus} \leftarrow C_1H_5$$
 (CH₁)₁OSO₃[©]

【 0 1 3 9 】 (D - 9) 含フッ素スルホベタイン型界面 活性剤

下記一般式 (D-9)

$$R f - Z - Q_1 - N^+ \stackrel{R_1}{\longleftarrow} Q_2 S O_5^-$$
 (D-9)

[0140] [化43]

【0141】 [但し、式中のRfは酸素原子を含んでいてもよい炭素数3~20のフッ素化脂肪族基、フッ素化脂環族基、Zは二価の連結基を、

[0142] $Q_1(t, -(CH_2)_{|-}, -(CH_2)_{|m}-$

 $O-(CH_2)_n$ -又は $-(CH_2)_p$ - $O-(CH_2)_2$ - $O-(CH_2)_q$ -(但し、Iは $1\sim6$ なる整数であり、mおよUnはそれぞれ $2\sim6$ なる整数、pおよUqはそれぞれ2ないしは3であるものとする。)なる二価の連

【O144】、又は $-(CH_2CH_2O)_r-CH_2CH_2$ -(但し、rは1~3なる整数であるものとし、Iは前 出の通りである。)なる二価の連結基を、 R_1 および R_2 はそれぞれ炭素数が $1 \sim 8$ なるアルキル基、 $1 \sim 3$ 個のエーテル酸素を含むアルキル基もしくはアルケニル基、またはベンジル基、あるいはー(CH_2CH_2O) $_{S}$ -H(但し、 $_{S}$ は $1 \sim 1$ 1 なる整数であるものとする。)なる一価の基を表すものとする。]で表される含フッ素スルホベタイン型界面活性剤。

【 0 1 4 5 】 これらの具体的化合物としては、下記式 (D-9-a~o) のものが例示されるが、これ等の具体例によって本発明が何等限定されるものではない。 【 0 1 4 6 】 【 化 4 5 】

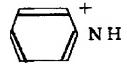
【化46】

D -9 -m
$$C_3F_7OCF(CF_2)CF_2OCF(CF_2)CF_2CON-(CH_2)_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

D - 9 - 0
$$C_7F_{15}$$
-CF=CH-CH₂-N $CH_2CH_2OH)_2$ $CH_2CH_2CH_2O_3$

【0148】前述 $D-1\sim D-9$ のM、 M_1 、 M_2 、 M_3 は、それぞれ水素原子又は無機もしくは有機のカチオンを表し、例えば Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^+ 、 Mg^+ 、[$N(H)_S(R)_t$] $^+$ (但し、Rは炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基またはヒドロキシルエチル基、 s および t は $0\sim 4$ の整数で s+t=4満たすものを表す。)、又は

【0149】 【化47】



【O 1 5 0】が好ましい。又はXは無機又は有機のアニオンであり、例えばOH⁻、CI⁻、Br⁻、I⁻、CIO4⁻、1/2SO4⁻、 CH₂SO4⁻、NO3⁻、CH₃COO⁻又はリン酸基等が好ましい。

【 O 1 5 1 】 (D - 1 0) 含フッ素アミンオキサイド型 界面活性剤

下記一般式 (D-10)

[0152]

【化48】

【0153】[但し、式中のRfは炭素数8~18のフ ッ素化脂肪族基、又はエーテル酸素あるいはチオエーテ ルを介在した炭素数10~20のフッ素化脂環族基、Q は-SO2-又は-CO-、R1はH、炭素数1~6の アルキル基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、-OH、-SH、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1 ~6のチオアルキル基、-NO2、-CN、NRR '-(R、R'はそれぞれH又は炭素数1~6のアルキル基 を表す)、R2およびR3はそれぞれH、炭素数1~6 のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、 -OH、-SH、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数 1~6のチオアルキル基、-NO2、-CN、NRR '- (R、R'はそれぞれH又は炭素数1~6のアルキ ル基を表す)、あるいはヘテロ原子を含有する脂環族 基、ヘテロ原子を含有しない脂環族基、脂環のすべて又 はあるいは一部をアルキル基で置換した脂環族基、nは 2~6なる整数である。]で表される含フッ素アミンオ キサイド型界面活性剤。

【〇154】これらの具体的化合物としては、以下のも [0155] 【化49】 のが例示されるが、これ等の具体例によって本発明が何 等限定されるものではない。 $C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$ \longrightarrow D-10-a $C_{10}F_{21}SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$ \longrightarrow D-10-b D-10-c $C_9F_{19}CONHC_3H_6N(CH_3)_2$ \longrightarrow $C_{11}F_{23}CONHC_3H_6N(CH_3)_2$ D-10-d $C_4F_9O[CF(CF_3)CF_2O]_2CF(CF_3)CONHC_3H_6N(CH_3)_2$ D-10-e CONHC 3H6N(CH 3)2 ---O D-10-f C₂H₄OH $C_8F_{17}SO_2NC_3H_6N(CH_3)_2$ D-10-g D-10-h $C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$ \longrightarrow O $C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$ \longrightarrow D-10-i $C_7F_{15}CONHC_3H_6N(CH_3)_2$ D-10-j $CF_3 \langle F \rangle CONHC_3H_6N(CH_3)_2 \longrightarrow O$ D-10-k $CF_3O \langle F \rangle CONHC_3H_6N(CH_3)_2 \longrightarrow$ D-10-1 $\begin{array}{c|c} \text{CF}_3\text{O} \\ \text{CF}_3\text{O} \end{array} F \text{CONHC} _3\text{H}_6\text{N(CH}_3)_2 \longrightarrow \text{O} \end{array}$ D-10-m CF_3O CF_3O F $CONHC _3H_6N(CH_3)_2$ \longrightarrow D-10-n

 $C_5F_{11}C_2H_4C(O)N(H)C$ $_3H_6N(CH_3)_2$ \longrightarrow

【0156】上記の水溶性高分子化合物(A)と両性界面活性剤(B)との混合割合は、4:1~1:4であり、好ましくは3:1~1:2である。上記の水溶性高分子化合物(A)と多塩基酸化合物(C)との混合割合は、5:1~1:3であり、好ましくは4:1~1:1である。

D-10-o

【O157】本発明において、フッ素系界面活性剤(D)と、水溶性高分子化合物(A)及び多塩基酸化合物(C)から成る配合物の合計[(A)+(C)]との配合比の好ましい領域は、両成分の組み合わせにより変化するが、一般に重量比で、(D):[(A)+(C)]が2:1~1:50であり、より好ましくは、

1:1~1:10である。

【0158】フッ素系界面活性剤(D)に対する該配合用組成物の配合割合が低過ぎると、フッ素系界面活性剤(D)との間に形成される錯体が水不溶性となり起泡性が著しく損なわれるばかりでなく、高価なフッ素系界面活性剤の多量の使用は製品コストを著しく高くすることとなるため不適である。配合比が上記領域以上であっても、起泡性の発現に著しい妨げとはならないが、防臭剤として水に混合する前段階での粘度が増大し、水溶液化の際に溶液が不均一になり商品価値を失うこととなる。【0159】上記(A)~(D)と水との混合による最

【0159】上記(A)~(D)と水との混合による最終的な防臭剤としての発泡液の調製における混合比率は、[(A)+(B)+(C)+(D)]:水が90:10~0.1:99.9であり、好ましくは50:50~1:99であり、より好ましくは20:80~5:95である。

【0160】本発明の防臭剤においては、さらに各種添加剤を加えることができる。添加剤として付加的泡安定剤、凝固点降下剤、防錆剤、pH調整剤等が挙げられる。

【0161】付加的泡安定剤は、主に発泡性、泡の保水性を調節するために添加され、例としてグリセリン脂肪族エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルアルカノールアミド、アルキルポリグルコシド等の非イオン界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、ポリプロピレングリコール、ポリビニル樹脂などがある。

【0162】凝固点降下剤としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、セロソルブ類(エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ)、カルビトール類(エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ヘキシルカルビトール、オクチルカルビトール)、低級アルコール(イソプロピルアルコール、ブタノール、オクタノール)、あるいは尿素、スルファミン酸アンモニウムなどが挙げられる。

【O163】防錆剤、pH調整剤は当該業界周知の種々のものを使用でき、特に限定されるものではない。

【O164】本発明の防臭剤の使用方法、放射方式としては、特に限定されることはなく、例えばスプレー容器中にLPG、DME(ジメチルエーテル)、フロン、炭酸ガス、空気などの噴射剤を単独であるいは2以上組み合わせて、大気中で噴射できる程度高圧となるように充填したり、防臭剤容器の内部に気体を圧縮・高圧にする装置を設けたり、あるいは、容器の外部に圧縮空気を導

入する装置を設けて同容器内の圧力を高めたりするなどの方法が採用される。更に家庭、或いは病院、や養護施設等において使用されることを想定した場合には、容器内圧力を高めたスプレー方式よりも、家庭用洗剤や漂白剤の容器として使用されているトリガー発泡方式を採用することが望ましい。

【0165】本発明の防臭剤は、高圧力容器による噴霧状、あるいはムース状発泡方式に対して適合するだけでなく、低発泡倍率で噴射される容器が加圧されないトリガー発泡方式にも適合する。これらの発泡方式は一例に過ぎず、その他の発泡方式を採用してもよいことは勿論である。

【0166】前記の髙圧力による発泡方式を採用する際の容器内圧力は、噴霧状、ムース状になるための圧力範囲でよいが、たとえば、 $0.5\sim10\,\mathrm{kg/cm^2}$ の範囲で設定される。

[0167]

【実施例】次に本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明する。但し、本発明の範囲は、下記実施例により何等限定されるものではない。以下の実施例および比較例で%はすべて重量パーセントを表す。

【 0 1 6 8 】 (配合例) この例では本発明の防臭剤を製造するための方法を、水溶性高分子化合物 (A) と両性界面活性剤 (B) を主成分とする防臭剤の具体例にて説明する。

【0169】水溶性高分子化合物(A)として数平均分子量13000(ゲルパーミエーションクロマトグラフを用いたポリスチレン換算値)のポリエチレンイミン(A-I)、両性界面活性剤としてステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、凝固点降下剤としてブチルカルビトール、エチレングリコール、及び水のすべての混合液を塩酸にてpH8.0に調整したものを防臭剤原液とし、原液10%と水90%を混合した配合液を防臭剤とした。防臭剤原液に用いる化合物種、及び配合比率を表1に示した。

【0170】以下、同様に表1、表2に示された化合物を用いて防臭剤原液を調整し、上記と同様に原液10%水溶液を最終調製して防臭剤組成物を得た。尚、pH値についても同様に塩酸にて8.0にすべて調整した。

【0171】尚、表1、表2においてSDMABはステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、LDMABはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、LAPBはラウリン酸アミドプロピルベタイン、ADAはアジピン酸、BCAはブチルカルビトール、EGはエチレングリコールを示し、その他の記号は前述の各化合物番号をそれぞれ示すものとする。

[0172]

【表1】

表1

3X 1	
配合化合物種及び配合比率 (%)	対応する
	実施例番号
A-I/SDMAB/BCA/EG/水=8/5/12/10/65	実施例1
A-I/LAPB/LDMAB/C-1(n=4)/BCA/EG/水=7/4/4/5/12/10/57	実施例 2
A-I/LAPB/C-1(n=6)/BCA/EG/水=7/8/5/12/10/57	実施例3
A-I/LAPB/C-1(n=4)/D-4-b/BCA/EG/木=8/8/5/0.5/10/10/58.5	実施例4
A-I/LAPB/C-1(n=4)/D-4-b/BCA/EG/水=8/6/5/2/10/10/59	実施例 5
A-I/LAPB/C-1(n=4)/D-2-a/BCA/EG/木=7/7/5/0.5/10/10/60.5	実施例 6
A-I/LAPB/C-1(n=4)/D-2-a/BCA/EG/木=7/6/5/2/10/10/60	実施例7
A-I/LDMAB/C-1(n=4)/D-4-b/BCA/EG/水=8/6/5/4/10/10/57	実施例8
A-I/LAPB/C-1(n=4)/D-4-b/BCA/EG/水=3/3/2/10/10/10/62	実施例9
A-I/LAPB/C-1(n=4)/D-4-b/BCA/EG/水=20/20/20/1/10/10/19	実施例 10
	配合化合物種及び配合比率(%) A-I/SDMAB/BCA/EG/木=8/5/12/10/65 A-I/LAPB/LDMAB/C-1(n=4)/BCA/EG/木=7/4/4/5/12/10/57 A-I/LAPB/C-1(n=6)/BCA/EG/木=7/8/5/12/10/57 A-I/LAPB/C-1(n=4)/D-4-b/BCA/EG/木=8/8/5/0.5/10/10/58.5 A-I/LAPB/C-1(n=4)/D-4-b/BCA/EG/木=8/6/5/2/10/10/59 A-I/LAPB/C-1(n=4)/D-2-a/BCA/EG/木=7/7/5/0.5/10/10/60.5 A-I/LAPB/C-1(n=4)/D-2-a/BCA/EG/木=7/6/5/2/10/10/60 A-I/LAPB/C-1(n=4)/D-4-b/BCA/EG/木=8/6/5/4/10/10/57 A-I/LAPB/C-1(n=4)/D-4-b/BCA/EG/木=8/6/5/4/10/10/62

[0173]

【表2】

表 2

	3.0	
	配合化合物種及び配合比率 (%)	対応する 比較例番号
配合例 11	SDMAB/BCA/EG/7k=10/12/10/68	比較例 1
配合例 12	A-I/C-1(n=4)/BCA/EG/水=7/5/12/10/66	比較例 2
配合例 13	D-4-b/BCA/EG/水=10/10/10/70	比較例3
配合例 14	A-I/LAPB/C-1(n=4)/D-4-b/BCA/EG/水	比較例 4
	=3/1/2/20/10/10/19	

【 0 1 7 4 】 (実施例 1 ~ 1 0) 表 1 に示した配合例組成物を更に水にて原液 1 0%となるように調製して防臭剤組成物を得、これらについて下記の方法に従って、実際の応用評価試験を実施した。

【0175】〈発泡倍率の測定〉前記した防臭剤最終組成物100ccを、市販のカビ取り剤や風呂洗い用洗剤等にしようされているトリガー発泡容器に充填し、メスシリンダーにトリガー先端を底面方向に垂直に噴射し、泡が満たされた時の泡重量(W、単位g)と容積(V、単位cc)のより下記算出式に従って発泡倍率を求めた。その結果を表3に示す。

【0176】発泡倍率(倍) = V/W

【0177】 <防臭効果の確認> 100ccビーカーに 10ccの25%アンモニア水を注ぎ、即座にトリガー 発泡法にてビーカー壁面へ90° ずつビーカーを回転さ せながら4回噴射し、液面を完全に被覆する。次にビーカー周辺に噴射前に漂っていたアンモニア蒸気を除去するために、局所排気装置にて1分間強制排気を行った。その後、そのビーカーを容積2000cc(100W×100D×200Hmm)の直方体によりビーカーを遮蔽し、3分間放置後の直方体内のアンモニア量を検知管により定量した。アンモニア検知管は、北川式ガス検知管であり、そのグレードは検知された濃度に適切な濃度範囲の検知管を使用した。その結果を表3に示す。

【0178】(実施例11~20)悪臭源として約2週間放置し腐敗させた魚(イワシ)を使用した。この腐敗物の所定量を500ml容量のプラスチック容器に入れ、代表的臭気成分(NH3、H2S、CH3S)を北川式検知管で測定した。

【0179】その結果、イワシ(約100g)からはN

H3は130ppm、H2Sが10ppm、CH3Sが90ppm検出された。一方、前記配合例に示した防臭剤最終組成物を20%に希釈した溶液を、それぞれ容積250ccスプレー管内に100cc充填し、LPGにて圧力 $1kg/cm^2$ に調整してムース状に発生源に噴射

し、完全被覆した処理直後、及び処理1日経過後の臭気 成分濃度を測定した。その結果を表4に示す。

[0180]

【表3】

₹3

	表3				
	発泡倍率 (倍)	アンモニア検知量(ppm)			
実施例1	1 2	1 4 0			
実施例 2	1 3	250			
実施例3	1 2	3 2 0			
実施例4	1 2	100			
実施例 5	1 2	100			
実施例 6	9	180			
実施例7	8	280			
実施例8	1 2	150			
実施例 9	8	290			
実施例10	7	350			

[0181]

【表4】

表4

単位	腐敗物	腐敗物 (イワシ 約100g)					対応する
[ppm]	NH ₃		H ₂ S		CH ₃ S		配合例
	直後	1日後	直後	1日後	直後	1日後	
実施 例 1 1	О	5	0	О	0	5	配合例1
実施例12	0	0	0	0	0	0	配合例2
実施例13	0	0	0	0	0	0	配合例3
実施例14	О	0	o	0	0	0	配合例4
実施例15	0	0	o	0	0	0	配合例 5
英施例16	0	0	О	0	0	0	配合例6
実施例17	0	0	0	0	0	0	配合例7
実施例18	0	0	0	0	0	0	配合例8
突施例19	0	10	0	О	0	5	配合例 9
実施例20	0	1 5	o	О	0	15	配合例10

【0182】(実施例21)配合例1、4、9の防臭剤最終組成物を水にて有効成分20%に希釈した溶液を、それぞれ容積250ccスプレー管内に100cc充填し、LPGにて圧力1kg/cm²に調整し、用便後の糞尿のあるポータブルトイレ内にムース状にて噴射し、1日間部屋内の臭気の官能検査により防臭効果を確認した。その結果、いずれの組成物を使用した場合においても糞尿臭は全くないことを確認した。但し、官能検査は同程度の臭覚を有するパネラー5人にて実施した。

【0183】(比較例1~4)配合例11~14の防臭 剤原液を用いる以外は、実施例1に従って実験を実施し た。その結果を表5に示す。

【0184】(比較例5~8)配合例11~14の防臭剤原液を用いる以外は、実施例11に従って実験を実施した。その結果を表6に示す。

[0185]

【表5】

\$5

	発泡倍率 (倍)	アンモニア検知量(ppm)	対応する
			配合例
比較例1	4	21000	配合例11
比較例2	3	20000	配合例12
比較例3	4	25000	配合例13
比較例4	5	19000	配合例14

[0186]

【表6】

表 6

単位	腐敗物 (イワシ 約100g)						対応する
[ppm]	NH ₃		H ₂ S		CH ₃ S		配合例
	直後	1日後	直後	1日後	直後	1日後	
比較例5	6 5	120	5	10	6 5	8.5	配合例 1 1
比較例6	40	110	5	10	5 5	8 0	配合例12
比較例7	5 0	120	5	10	6 0	8 5	配合例13
比較例8	45	115	5	10	40	7 0	配合例14

[0187]

【発明の効果】本発明の防臭剤は、汚泥や、糞尿などの 処理時に発散する不快臭を、簡便かつ迅速に防臭する効 果を有し、同時に長時間にわたってその性能を持続する 効果を有する。

フロントページの続き

(51) Int. CI. 7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

C08K 5/42 5/521

CO8L 79/02

101/14

CO8K 5/42 5/521

CO8L 79/02

101/14

Fターム(参考) 4C080 AA04 BB04 CC01 HH03 JJ10

KK06 LL02 LL13 MM12 MM14

MM18 MM28

4D059 AA01 AA08 BK01 DB06 DB22

DB40

4J002 AB031 AB041 AB051 AD001

BE021 BG001 CF001 CH021

CK021 CM011 DE028 EF067

EF077 EF107 EF117 EG026

EG057 EP016 EV217 EV237

EV256 EV286 EW047 FD316

GB00